

Procédé de stabilisation des polymères de fluorure de vinylidène.

Société dite : PENNSALT CHEMICALS CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 8 juillet 1961, à 11<sup>h</sup> 7<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 4 juin 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 28 de 1962.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 11 juillet 1960, sous le n° 41.747, au nom de M. Hyman ISERSON.)

L'invention concerne la stabilisation des polymères de fluorure de vinylidène pour empêcher leur dégradation à des températures élevées.

Le polymère de fluorure de vinylidène à poids moléculaire élevé, dérivé de la polymérisation des radicaux libres, comprend en moyenne plus de 2 000 unités de monomère par chaîne. La molécule de polymère est étroitement associée à une liaison ramifiée considérable d'atomes d'hydrogène et de fluor. Ce polymère est très cristallin et ne peut être extrudé qu'à des températures très élevées, au voisinage de 200 à 250 °C.

Le polymère de fluorure de vinylidène peut être utilisé pour former des revêtements ou des recouvrements de la nature des films protecteurs destinés à adhérer à des appareillages mécaniques, tels que des ventilateurs, des machines soufflantes, des agitateurs, etc., dans lesquels on désire un grand degré de résistance à l'attaque chimique ou aux solvants. Le polymère est utilisé aussi pour faire des tuyaux, des tubes, des pompes plastiques pour l'industrie chimique et de nombreux autres objets.

Sans l'utilisation d'un additif de stabilisation, les températures, auxquelles cette matière fortement cristalline doit être fabriquée, peuvent avoir pour résultat une dégradation du polymère. Outre qu'elles exigent que le polymère de fluorure de vinylidène soit stable aux températures de moulage par extrusion ou par injection, les applications industrielles particulières du polymère de fluorure de vinylidène exigent qu'il soit stable à des températures comprises entre 250 et 275 °C.

Lorsque le polymère de fluorure de vinylidène est maintenu pendant une heure à une température de 270 °C, ce polymère peut se décomposer dans une certaine mesure et perdre sa couleur blanche naturelle. Il prend un aspect défectueux allant de fauve à brun foncé. Cette dégradation est accompagnée d'une perte de fluorure d'hydrogène commune à

toutes les matières plastiques partiellement fluorées aux températures élevées.

On prépare le polymère de fluorure de vinylidène commodément dans un système de polymérisation aqueux utilisant un catalyseur pour amorcer la polymérisation. Un exemple d'une telle réaction de polymérisation utilisant, comme catalyseur, un persulfate ou un peroxyde organique est décrit dans le brevet aux États-Unis n° 2.534.537 du 25 août 1945. Dans ces polymérisations, le polymère est obtenu sous forme de solide précipité à la fin de la réaction de polymérisation.

Dans de nombreux cas, il est désirable d'avoir le produit sous la forme d'un latex au lieu de celle d'un polymère précipité. L'avantage principal résultant d'un latex est qu'il peut être facilement retiré du vase de réaction. Dans la polymérisation catalysée par un peroxyde organique, le produit peut être obtenu sous forme de latex si l'on utilise un agent tensio-actif convenable. Des agents tensio-actifs satisfaisants de surface pour la formation du latex de polymère de fluorure de vinylidène comprennent les acides sulfoniques perfluoroaliphatiques et perfluorocycloaliphatiques et leurs sels solubles dans l'eau. Les agents tensio-actifs peuvent être incorporés dans les polymères avec les groupes acides exposés à une réaction chimique externe et ceci constitue un point de faiblesse dans le polymère lui-même. La demanderesse croit que ces groupes acides contribuent à la dégradation du polymère aux températures élevées.

Or, la demanderesse a trouvé que le polymère de fluorure de vinylidène contenant une fraction minime d'un sel d'un acide sulfonique perfluoroaliphatique ou perfluorocycloaliphatique peut être stabilisé pour être utilisé à des températures élevées par l'inclusion de petites fractions de sels de baryum et de strontium, solubles dans l'eau. Ces sels de strontium et de baryum sont des stabilisants à la

chaleur, efficaces pour le polymère de fluorure de vinylidène contenant une fraction résiduelle de sel d'un acide sulfonique perfluoroaliphatique ou perfluorocycloaliphatique et qui a une plasticité égale ou inférieure à 3 000. La plasticité est une indication du poids moléculaire du polymère.

La demanderesse n'a pas été capable de déterminer le poids moléculaire du polymère de fluorure de vinylidène parce que l'inertie chimique du polymère empêche la formation de vraies solutions à partir desquelles des déterminations de poids moléculaires peuvent être faites. En conséquence, l'indice de plasticité du polymère a été pris comme remplaçant pour le poids moléculaire. L'indice de plasticité est l'aire, en  $\text{mm}^2$ , d'une plaque moulée par compression obtenue lorsqu'on chauffe 0,5 g du polymère entre deux plaques d'aluminium dans une presse à la pression atmosphérique à 225 °C pendant 0,5 minute, suivie d'un chauffage à 225 °C pendant 1 minute à une pression de 176,7  $\text{kg/cm}^2$ . Par conséquent, l'indice de plasticité varie inversement au poids moléculaire du polymère.

Les stabilisants classiques à la chaleur pour les matières plastiques contenant des halogènes tels que le chlorure de polyvinyle ont prouvé qu'ils n'ont que pas ou peu de valeur lorsqu'ils sont incorporés dans les polymères de fluorure de vinylidène et essayés à des températures aussi élevées que 270 °C. Les dérivés des acides inorganiques, les oxydes des métaux, les sels des acides métalliques à longue chaîne, les antioxydants du genre des amines et du genre des phénols et les sels métalliques dialcoyldithiocarbamiques se sont révélés inefficaces comme stabilisants pour le polymère de fluorure de vinylidène à des températures élevées. L'incorporation d'une quantité égale à 3 parties de ces additifs pour 100 parties du polymère ne réussit pas à maintenir le polymère limpide et incolore même à des températures aussi basses que 200 °C pendant des durées de 2 à 8 heures.

En comparant avec les résultats insuffisants obtenus avec les stabilisants de la technique antérieure, on voit que les stabilisants que la demanderesse a préparés empêchent la décoloration et/ou la dégradation du polymère de fluorure de vinylidène à des températures aussi élevées que 270 °C pour des durées aussi longues que 8 heures. La température et la durée sont plus qu'adéquates pour l'opération normale d'extrusion ou de moulage.

Les agents tensio-actifs — qui sont utilisés dans la réaction de polymérisation, objet de l'invention, pour produire un latex de polymère de fluorure de vinylidène au lieu du solide coagulé obtenu sans l'aide d'un agent tensio-actif de surface — sont les sels des acides sulfoniques perfluoroaliphatiques et perfluorocycloaliphatiques. Il est nécessaire qu'un agent tensio-actif soit utilisé pour préparer le latex de polymère puisqu'un autre genre quelconque

d'agent tensio-actif retarderait et empêcherait la polymérisation. Alors que les fractions perfluoroaliphatiques et perfluorocycloaliphatiques des molécules d'agent tensio-actif utilisées sont stables à la chaleur et par elles-mêmes à des températures pour lesquelles le polymère de fluorure de vinylidène est moulé ou extrudé, la fraction d'acide sulfonique de l'agent tensio-actif n'est pas stable à la chaleur et il est nécessaire de trouver un moyen quelconque de la stabiliser, si la stabilité à la chaleur devait être obtenue à des températures comprises entre 250 et 270 °C.

Les agents tensio-actifs que l'on a trouvés utiles pour l'invention peuvent être représentés par la formule  $\text{R}_f\text{SO}_3\text{M}$  dans laquelle  $\text{R}_f$  représente un fluorocarbure saturé du genre aliphatique ou cycloaliphatique contenant de 4 à 12 atomes de carbone et M est un cation. Les acides perfluorosulfoniques particuliers qui ont été trouvés utiles sous forme de sels sont :

- L'acide perfluoro - butyl - sulfonique;
- L'acide perfluoro - isoamyl - sulfonique;
- L'acide perfluoro - n - hexyl - sulfonique;
- L'acide perfluoro - n - heptyl - sulfonique;
- L'acide perfluoro - n - octyl - sulfonique;
- L'acide perfluoro - n - decyl - sulfonique;
- L'acide perfluoro - n - lauryl - sulfonique;
- L'acide perfluoro - cyclohexane - sulfonique;
- L'acide perfluoro - (4 - méthyl - cyclohexane) - sulfonique;
- L'acide perfluoro - (2 - méthyl - cyclohexane) - sulfonique;
- L'acide perfluoro - cyclohexane méthyl -  $\sigma$  - sulfonique;
- Les acides perfluoro - diméthyl - cyclohexane - sulfonique;
- L'acide perfluoro - éthyl - cyclohexane - sulfonique;
- L'acide perfluoro - isopropyl - cyclohexane - sulfonique;
- Les acides perfluoro - diéthyl - cyclohexane - sulfonique;
- Les acides perfluoro - di - (cyclohexane)sulfonique;
- Les acides perfluoro - di - cyclohexane) - di - sulfonique.

Le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium et l'ammonium quaternaire sont utilisables comme cations.

La fraction de perfluoroalcoyle ou de perfluorocycloalcoylsulfonate nécessaire pour produire un latex satisfaisant varie de 0,01 à 5 % en poids du mélange total de polymérisation. Des fractions plus grandes que 5 % en poids ne communiqueraient pas une faculté supplémentaire de dispersion. Généralement, on préfère qu'environ 0,05 % à environ 2,0 % en poids de l'agent tensio-actif soit incorporé dans le polymère défini.

Les acides perfluorosulfoniques peuvent être préparés par des procédés bien connus dans la technique et tels que ceux décrits dans le brevet aux Etats-Unis n° 2.519.983 du 29 novembre 1948.

Jusqu'à présent, le technicien n'avait pas cru qu'il était possible d'utiliser un sel d'acide perfluoroalcoyle-sulfonique comme agent tensio-actif pour des polymères éthyléniques fluorocarbonés non saturés, en raison de l'instabilité connue du groupe d'acide sulfonique lorsqu'il est soumis à des températures dépassant 200 °C pour une durée considérable. Par conséquent, un des aspects importants de l'invention consiste à découvrir des matières qui permettent à quiconque d'utiliser ces perfluoroalcoyle sulfonates comme agents tensio-actifs pour les polymères de fluorure de vinylidène sans les rendre instables aux températures élevées.

Les matières — que l'on a trouvées aptes à la stabilisation du polymère de fluorure de vinylidène contenant de petites fractions d'agents tensio-actifs des acides sulfoniques perfluoroaliphatiques et perfluorocycloaliphatiques — sont les sels de baryum et de strontium, solubles dans l'eau. Des exemples des sels de baryum, solubles dans l'eau et réalisant une stabilisation appropriée, sont : l'acétate de baryum, le bromure de baryum, le chlorure de baryum, le formiate de baryum, l'hydroxyde de baryum, le nitrate de baryum et le pyrophosphate de baryum. Des exemples de sels de strontium, solubles dans l'eau et qui sont utiles dans la stabilisation à haute température de cette combinaison particulière de polymère et d'agent tensio-actif sont le nitrate de strontium, l'acétate de strontium, l'hydroxyde de strontium et le chlorure de strontium. Les sels de baryum préférés pour la stabilisation du polymère de fluorure de vinylidène contenant de petites fractions d'agent tensio-actif de perfluoroalcoyle et de perfluorocycloalcoylesulfonate sont l'hydroxyde de baryum et le perchlorate de baryum. On préfère ces sels parce qu'ils sont facilement disponibles commercialement à bas prix et en raison du fait qu'ils procurent aux polymères de fluorure de vinylidène une stabilité beaucoup plus grande que celle offerte par les autres sels de baryum. Pour les mêmes raisons, le nitrate de strontium est le sel de strontium préféré. La demanderesse ne connaît pas la raison de la supériorité de l'hydroxyde de baryum, le perchlorate de baryum et du nitrate de strontium comme stabilisants à la chaleur.

Les sels de calcium n'ont pas révélé de propriétés importantes résultant de la stabilisation des polymères du fluorure de vinylidène contenant des agents tensio-actifs de surface d'acides perfluoroalcoyle-sulfoniques à des températures élevées, bien qu'une légère amélioration ait été notée dans l'aspect de la résine traitée par la chaleur lorsqu'on utilise de petites fractions d'acétate de calcium. Cependant, avec du chlorure de calcium, on a obtenu des résul-

tats très médiocres. De façon similaire, on a noté une légère amélioration dans les propriétés de stabilisation à la chaleur grâce à l'utilisation d'acétate de cadmium et de chlorure de cadmium. Cependant, aucun de ces sels ne s'est révélé approprié pour stabiliser la combinaison polymère de fluorure de vinylidène, agent tensio-actif, pendant 1 heure à 270 °C.

Le fait que ces sels de baryum et de strontium solubles dans l'eau sont des stabilisants à la chaleur pour des combinaisons de polymère de fluorure de vinylidène contenant une fraction minime d'agent tensio-actif d'acide perfluoroalcoyle-sulfonique est révélé en ce que — lorsque du polymère de fluorure de vinylidène ne contenant pas d'agent tensio-actif d'acide perfluoroalcoylesulfonique est combiné ou est traité avec les mêmes fractions de sels de baryum ou de strontium, et particulièrement avec le sel d'hydroxyde de baryum stabilisant à la chaleur préférée — le polymère après avoir été traité à la chaleur à 270 °C, est noir foncé, charbonneux et n'a aucune valeur.

La fraction de sel de baryum ou de strontium, soluble dans l'eau, ajoutée pour stabiliser le polymère de fluorure de vinylidène, varie à partir d'une quantité aussi petite que 0,006 % jusqu'à 3 % en poids du mélange de polymère de réaction. Des fractions moindres que celle-ci ne produiraient pas la stabilisation désirée du polymère si on les soumettait à des températures élevées. Des fractions plus grandes, tout en réalisant la stabilisation à la chaleur, ont pour résultat une opacité accrue.

Par exemple, un latex de polymère de fluorure de vinylidène, préparé avec du perfluorooctyle-sulfonate de potassium,  $C_8F_{17}SO_3OK$ , est stabilisé de manière satisfaisante pour la formation de film par addition de 2,9 kg d'hydroxyde de baryum pour 100 kg d'un latex de fluorure de vinylidène. Le latex contient de 12 à 14 % de matières solides. Une zone préférée d'additifs pour des buts de stabilisation est comprise entre environ 0,03 et environ 1 % en poids du mélange de réaction de polymérisation.

La concentration du sel de baryum ou de strontium soluble dans l'eau, lequel est ajouté à l'appareil de réaction de polymérisation ou au polymère solide lui-même, comme on le décrira ci-après plus complètement, n'a pas d'importance. Une concentration convenable des sels de stabilisant en solution aqueuse varie de 1 à 10 %, bien que d'autres concentrations puissent être utilisées, si on le désire. Alors que la concentration n'est pas importante, la fraction de stabilisant ajoutée au polymère est importante comme on l'a exposé ci-dessus.

Dans un des aspects de l'invention, le sel de stabilisant est ajouté sous forme d'un solide finement divisé ou sous forme de solution aqueuse directement au latex après achèvement de la polymérisation, après quoi, on lave complètement le polymère avec

de l'eau et on le sèche ensuite. Dans un autre aspect de l'invention, on peut coaguler le latex provenant de la réaction de polymérisation, on lave le polymère précipité avec de l'hydroxyde de baryum aqueux, par exemple et ensuite avec de l'eau. De façon plus convenable, on ajoute l'hydroxyde de baryum à la solution de latex dans l'appareil de réaction de polymérisation en agitant et si on le désire, la solution d'hydroxyde de baryum favorisera la coagulation du latex conjointement avec une agitation continue.

Dans un autre aspect de l'invention, le polymère de fluorure de vinylidène résultant de la polymérisation peut être traité complètement jusqu'à l'état sec sans contact avec le sel de stabilisant et ensuite, on peut laver le polymère finement subdivisé avec une solution aqueuse de sel de stabilisant pour produire l'addition désirée de stabilisant. Dans cette forme de mise en œuvre de l'invention, des fractions légèrement plus grandes de stabilisant par rapport au polymère sec seront nécessaires, puisqu'il y a moins d'occasion de contact entre le stabilisant et le groupe acide d'agent tensio-actif au cours de l'opération de lavage.

Le sel de baryum ou de strontium qui réagit avec l'agent tensio-actif d'acide perfluoroalcoylesulfonique est retenu dans le polymère et en devient une partie. Ceci a été déterminé par l'analyse chimique qui révèle entre environ 0,01 à 2,0 % de baryum ou de strontium dans le polymère définitif. Généralement, la fraction de baryum ou de strontium incorporé est comprise entre 0,05 et 1 % en poids.

Il est bien connu, pour ceux qui sont familiers avec la production de polymères des fluorocarbures que plus le poids moléculaire du polymère est élevé et plus celui-ci possède une stabilité contre la dégradation due à l'application de températures élevées. Ceci est vrai avec le polymère de fluorure de vinylidène traité par la demanderesse qui a trouvé que les stabilisateurs à la chaleur selon l'invention sont efficaces avec des polymères ayant un indice

de plasticité compris entre environ 1 600 et 3 000. Pour des indices de plasticité supérieure à 3 000, c'est-à-dire avec un poids moléculaire décroissant, le polymère est moins stable aux températures élevées et avec une matière de ce genre, les stabilisateurs de l'invention ne sont pas suffisamment efficaces. Le polymère de fluorure de vinylidène, ayant un indice de plasticité inférieur à 1 600, possède une stabilité inhérente considérable et, en conséquence, on a besoin d'une quantité moindre de stabilisant.

Le meilleur moyen de mettre en œuvre l'invention ressortira de la lecture des exemples suivants.

*Exemple 1.* — On prépare du fluorure de polyvinylidène sous forme de latex au moyen d'une recette de polymérisation qui comprend du perfluorooctylesulfonate de potassium comme agent tensio-actif. Le perfluorooctylesulfonate de sodium révèle des données suivantes à l'analyse sur une base aqueuse : carbone, 17,38; soufre, 6,07; potassium, 7,03. On coagule le latex de polymère avec une solution de chlorure de sodium, on le filtre par centrifugation, on le lave complètement sur une centrifugeuse avec de l'eau distillée et on sèche entre 120 et 125 °C. Le polymère a un indice de plasticité égal à 2 000 environ. On humecte à nouveau le polymère avec de l'éthanol et de l'eau et on l'aspire à sec sur un entonnoir de Buchner. On agite une éprouvette de 50 g du gâteau humide pendant 3 minutes dans un malaxeur Waring avec 150 cm<sup>3</sup> de chacune des solutions représentées au tableau 1. On verse le mélange agité sur un entonnoir de Buchner et on lave le polymère résiduel dans le malaxeur sur l'entonnoir avec 100 cm<sup>3</sup> de solution de lavage. On filtre le polymère sous vide, on le sèche à 120 °C pendant la nuit dans un four et on l'essaie à la stabilité à la chaleur tout d'abord à 250 °C et ensuite à 270 °C. Une couleur légère, après le traitement à la chaleur, indique une stabilisation satisfaisante, tandis qu'une couleur fauve, brun foncé ou noire indique une dégradation excessive du polymère.

TABLEAU 1

Solution de lavage	Aspect du polymère après l'essai de stabilité à la chaleur à	
	250° pendant 2 heures	270° pendant 1 heure
Eau froide .....	Noir	—
Méthanol .....	Brun foncé à noir	—
Solution aqueuse de NH <sub>4</sub> OH à 5 % .....	Brun foncé à noir	—
Solution aqueuse de Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O à 1 % .....	Pas de décoloration	Légèrement coloré
MgCO <sub>3</sub> saturé .....	Noir	—
Thermolite dans du méthanol à 1 % .....	Noir	—
Solution aqueuse de tétraéthylurée à 1 % .....	Noir	—
Eau chaude .....	Brun foncé à noir	—
Solution aqueuse de BaCl <sub>2</sub> à 1 % .....	—	Légèrement coloré
Solution aqueuse d'urée à 1 % .....	—	Noir

**Exemple 2.** — On ajoute des fractions de 0,75 cm<sup>3</sup> des solutions représentées sur le tableau 2 à des éprouvettes de 100 cm<sup>3</sup> de latex dont le polymère a un indice de plasticité égal à 2 050 et qui a été préparé de la manière décrite à l'exemple 1. On agite le latex jusqu'à ce que la coagulation complète se produise, on filtre ensuite le polymère par succion et on le lave à plusieurs reprises à l'eau distillée jusqu'à ce que la résistivité du filtrat soit égale à 50 000 ohm-cm. On sèche ensuite le polymère entre 120 et 125 °C et on l'essaie à la chaleur à 270° pendant une heure dans un four.

TABLEAU 2

Additif en solution aqueuse	Aspect du polymère après 1 heure à 270 °C
Aucun.....	Noir
10 % de NaCl.....	Noir
10 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	Noir
10 % de NaNO <sub>3</sub> .....	Noir
10 % de ZnSO <sub>4</sub> .....	Noir
10 % de CaCl <sub>2</sub> .....	Noir
10 % de KF.....	Brun foncé à noir
10 % d'acétate de plomb.....	Noir
10 % d'acétate de sodium.....	Brun foncé à noir
10 % d'acétate de zinc.....	Noir
10 % de citrate de sodium.....	Brun foncé à noir
10 % de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	Noir
5 % de Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O.....	Clair, non décoloré
10 % de NaOH.....	Noir

**Exemple 3.** — On traite des éprouvettes de 100 cm<sup>3</sup> de latex de fluorure de polyvinylidène préparé de la manière décrite à l'exemple 1 en leur ajoutant l'additif représenté à la première colonne du tableau 3. Après quoi, on coagule le latex et son additif en agitant et on le filtre sur un filtre à succion, on le lave avec les matières indiquées à la deuxième colonne du tableau 3 et on sèche ensuite. On moule par compression des échantillons de 0,5 g à 225° pendant 1 minute et des échantillons de 10 g à 270° pendant 1 heure.

(Voir tableau 3)

**Exemple 4.** — Un polymère de fluorure de vinylidène préparé avec un agent tensio-actif d'acide perfluoroalcoylesulfonique, tel que décrit à l'exemple 1, a un indice de plasticité compris entre 2 000 et 2 300. On traite des fractions de latex de 100 cm<sup>3</sup> avec 4 cm<sup>3</sup> des solutions aqueuses représentées sur le tableau 4. On soumet le polymère traité à une température de 270 °C pendant une heure dans tous les cas et à 200 °C pendant 4 heures dans quelques cas.

(Voir tableau 4)

**Exemple 5.** — On traite un latex de fluorure de

polyvinylidène formé sans agent tensio-actif d'acide perfluorosulfonique avec Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O comme ci-dessus et on chauffe le polymère obtenu avec ce latex pendant 1 heure à 270 °C. Le polymère vire à une couleur noir grisâtre et a un aspect peu satisfaisant. Le même polymère qui n'a pas été traité avec la solution d'hydroxyde de baryum a une couleur fauve claire lorsqu'on le chauffe à 270 °C pendant 1 heure.

**Exemple 6.** — On prépare un latex de fluorure de vinylidène de la manière décrite à l'exemple 1, en utilisant le monohydrate du sel de potassium de l'acide perfluoro(di : perfluorométhyle) - cyclohexanesulfonique — formule C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>SO<sub>3</sub>KH<sub>2</sub>O qui donne à l'analyse — sur une base anhydre : 18,32 % de carbone; 57,27 % de fluor; 6,32 % de soufre; 7,88 % de potassium. On traite des éprouvettes de 100 cm<sup>3</sup> du latex avec 0,75 cm<sup>3</sup> d'hydroxyde de baryum en solution aqueuse à 10 % après quoi, on filtre le polymère, on le lave avec de l'eau distillée et on le sèche. Après avoir soumis le polymère pendant 1 heure à une température de 270 °C, le polymère est légèrement coloré.

**Exemple 7.** — On ajoute 20 cm<sup>3</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O contenant 2,0 % de baryum à 800 cm<sup>3</sup> de latex de polymère de fluorure de vinylidène. On filtre le mélange et on lave le polymère à l'eau. On obtient un total de 1 160 cm<sup>3</sup> de filtrat et cette analyse indique 0,03 % de baryum. Le latex primitif contenait environ 14 % en poids de solides de polymère. Le pourcentage du baryum dans le polymère sec était égal à 0,045 % en poids.

**Exemple 8.** — On prépare du polymère de fluorure de vinylidène ayant divers indices de plasticité sans utiliser d'agent tensio-actif de surface, on sèche et on essaie à 270 °C. Lorsqu'on ajoute de l'hydroxyde de baryum à ce polymère et qu'on le soumet à des températures élevées, le polymère vire à la couleur ambre foncé. Les données apparaissent sur le tableau 5.

TABLEAU 5

Indice de plasticité du polymère	Additif	Aspect du polymère après essai de stabilité à la chaleur à 270 °C pendant 1 heure
3 020	Aucun	Couleur claire
3 020	Aucun	Couleur claire
2 200	Aucun	Couleur claire
8 000	Aucun	Couleur claire
8 000	4 cm <sup>3</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> à 5 % dans 100 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	Ambre foncé

## RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé de stabilisation à température

TABLEAU 3

Ajouté à 100 cm <sup>3</sup> de latex (solution aqueuse)	Solutions utilisées pour laver le polymère	Aspect du polymère après traitement à la chaleur à 270 °C pendant une heure	Aspect d'une plaque montée à 225 °C pendant une minute
Pas d'additif.....	Lavé avec H <sub>2</sub> O .....	Noir	Limpide incolore
2 cm <sup>3</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O à 5 % .....	Lavé avec H <sub>2</sub> O .....	Clair	Quelques petites zones nuageuses, incolore
1 cm <sup>3</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O à 5 % .....	Lavé avec H <sub>2</sub> O .....	Clair (1)	Limpide incolore
28 cm <sup>3</sup> de Ca(OH) <sub>2</sub> saturé .....	Lavé avec H <sub>2</sub> O .....	Noir	-
0,75 cm <sup>3</sup> de NaCl à 10 % .....	Lavé avec H <sub>2</sub> O, lavé avec bouillie de 1 g de MgO dans 200 cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> O.	Brun foncé	-
0,75 cm <sup>3</sup> de NaCl à 10 % .....	Lavé avec H <sub>2</sub> O, lavé avec bouillie de 1 g ZnO dans 200 cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> O.	Noir et blanc opaque	-
0,75 cm <sup>3</sup> de NaCl à 10 % .....	Lavé avec H <sub>2</sub> O, lavé avec bouillie de 1 g CaO dans 200 cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> O.	Brun foncé noir	-
0,75 cm <sup>3</sup> de NaCl à 10 % .....	Lavé avec H <sub>2</sub> O, lavé avec 100 cm <sup>3</sup> de Ba (OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O à 1 %.	Clair	Zones nuageuses, incolore
0,75 cm <sup>3</sup> de NaCl à 10 % .....	Lavé avec H <sub>2</sub> O, lavé avec 200 cm <sup>3</sup> de Ba (OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O à 1 %.	Clair	Zones nuageuses, incolore
0,75 cm <sup>3</sup> de NaCl à 10 % .....	Lavé avec H <sub>2</sub> O, lavé avec 100 cm <sup>3</sup> de Ba (OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O à 5 %.	Clair	Zones nuageuses, incolore
1 cm <sup>3</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O à 5 % .....	Lavé avec H <sub>2</sub> O, lavé avec 200 cm <sup>3</sup> de Ba (OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O à 1 %.	Clair (2)	Zones nuageuses, incolore
1 cm <sup>3</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O à 5 % .....	Lavé avec 200 cm <sup>3</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O à 1 %.	Clair (3)	Zones nuageuses, incolore
Analyses du polymère traité pour le baryum : (1) 0,1 %. (2) 0,35 %. (3) 0,2 %.			

TABLEAU 4

Indice de plasticité du polymère	Additif	Aspect du polymère après essai de stabilité à la chaleur à	
		270 °C pendant 1 heure	200 °C pendant 4 heures
2 300	Acétate de calcium à 5 % .....	Brun rosé	Très bon
2 300	Chlorure de baryum à 5 % .....	Rose clair avec zones sombres	-
2 300	Chlorure de baryum à 5 % .....	Rose clair avec zones sombres	-
2 300	Nitrate de baryum à 5 % .....	Ambre clair zones sombres	-
2 300	Nitrate de baryum à 5 % .....	Ambre clair zones sombres	-
2 300	Perchlorate de baryum à 5 % .....	Clair, très bon	Excellent
2 050	Acétate de baryum à 5 % .....	Clair avec points sombres, éclatant	-
2 050	Acétate de baryum à 5 % .....	Clair avec points sombres, éclatant	-
2 050	Nitrate de strontium à 5 % .....	Clair, très bon	-
2 050	Nitrate de strontium à 5 % .....	Clair, très bon	-
2 050	Nitrate de strontium à 5 % .....	Clair, très bon	Excellent
2 050	Acétate de cadmium à 5 % .....	Brun rosé	Très bon
2 050	Chlorure de cadmium à 5 % .....	Brun rosé	Très bon

élevée de polymères du fluorure de vinylidène contenant une faible fraction d'un agent tensio-actif représenté par la formule  $R_fSO_3M$  dans laquelle  $R_f$  représente un radical perfluoroaliphatique ou per-

fluorocycloaliphatique, contenant de 4 à 12 atomes de carbone et dans laquelle M est un cation, caractérisé en ce qu'on met en contact ledit polymère avec un additif stabilisant à la chaleur comprenant

au moins un sel de baryum ou de strontium, soluble dans l'eau;

2° Un procédé selon 1°, caractérisé en ce que l'on met le polymère en contact avec une solution aqueuse de l'additif stabilisant à la chaleur;

3° Un procédé selon 2°, caractérisé en ce que le polymère est un polymère coagulé qui a été précipité à partir d'un latex contenant le polymère et l'agent tensio-actif;

4° Un procédé selon 1°, caractérisé en ce que l'on ajoute l'additif stabilisant à la chaleur à un latex contenant le polymère et l'agent tensio-actif;

5° Un procédé selon 4°, caractérisé en ce que l'additif est ajouté au latex sous forme de solution aqueuse;

6° Un procédé selon 5°, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de 1 à 10 % en poids d'additif;

7° Un procédé selon 4°, 5° ou 6°, caractérisé en ce que après l'addition d'additif au latex, on précipite le polymère à partir du latex et on le lave avec de l'eau immédiatement avant séchage;

8° Un procédé selon 4° à/ou 7° caractérisé en

ce que l'additif stabilisant à la chaleur est ajouté en fraction comprise entre 0,006 % et 3 % environ du polymère sous forme de latex;

9° Un procédé selon 1° à/ou 8°, caractérisé en ce que l'additif stabilisant à la chaleur est l'hydroxyde de baryum, le perchlorate de baryum ou le nitrate de strontium;

10° A titre de produit industriel, un polymère de fluorure de vinylidène contenant une fraction minime d'un composé représenté par la formule  $R_fSO_2M$  dans laquelle  $R_f$  représente un radical perfluoroaliphatique ou perfluorocycloaliphatique contenant de 4 à 12 atomes de carbone et  $M$  est un cation qui a été traité avec au moins un sel de baryum ou de strontium, soluble dans l'eau;

11° Une composition selon 10°, caractérisée en ce que le polymère a été traité avec de l'hydroxyde de baryum, du perchlorate de baryum ou du nitrate de strontium.

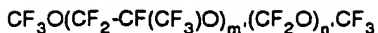
Société dite : PENNSALT CHEMICALS CORPORATION

Par procuration :

P. BROT

THIS PAGE BLANK (USPTO)





wherein  $m/n = 20$ , having number average molecular weight = 760.

[0031] The obtained system results quite clear between 2° and 90°C.

#### VDF Polymerization

[0032] In a 21 l horizontal reactor, equipped with stirrer working at 50 rpm, 16 l of water and 50 ml of the microemulsion A containing 38.4 g of surfactant, are introduced.

[0033] The reactor is heated up to 125°C and then brought to the pressure of 49 relative bar by feeding gaseous VDF.

[0034] Further to the feeding of 55 g of di-tert-butylperoxide the reaction is started and VDF is thus continuously fed so as to maintain the pressure constant of 49 relative bar. After 28 g of reacted monomer 62 g of HCFC-123 are fed as chain transfer agent.

[0035] After 56 g of reacted monomer the synthesis temperature is brought to 100°C and the reaction continues at this temperature.

[0036] After a predetermined amount of monomer reacted corresponding to 4800 g the reaction is stopped. The total time of polymerization results equal to 486 minutes. The polymer concentration in the latex results equal to 250 g/l latex.

[0037] The number of particles of the latex of which the emulsion is formed, is measured by coulter nanosizer and results equal to  $5.3 \times 10^{16}$  particles/liter of water (see Table 1).

[0038] The latex is then coagulated by mechanical stirring, the obtained slurry is then washed 10 times with demineralized H<sub>2</sub>O at room temperature with a ratio polymer/water 1/10 by weight and then dried at 80°C for 24 hours.

[0039] By extraction with methanol and successive gaschromatography of the extracted product, a residual content of surfactant equal to 70 ppm (see Table 2) is determined on the powder.

[0040] Then the powder is pelletized by extrusion and on the final pellet the Melt Flow Index (MFI) and the second melting temperature ( $T_{2f}$ ) are determined by DSC.

[0041] The thermal stability is then determined on 33 x 31 x 2 sheets molded by compression from pellets at 200°C for 2 minutes, after 4 minutes of preheating. To better verify possible effects of discoloration the thermal stability is determined also on the post-treated sheets at 250°C x 2 hours in stove.

[0042] The thermal stability is quantitatively evaluated by measurements of white index on the sheets, according to ASTM E 313.

[0043] The MFI values, measured at 232°C with 5 kg of load according to ASTM D-3222-88, the second melting temperature and the white indexes are reported in Table 3.

#### EXAMPLE 2 (comparative)

[0044] One operates as in Example 1 except for the following variations:

- instead of the microemulsion A are utilized as surfactant 17.6 g of Surfion S 111 S (ammonium salt of mixtures of perfluorooctanoic, perfluorononanoic and perfluorodecanoic acid) commercialized by Asahi Glass and 9 g of paraffinic wax (commercialized by AGIP® 122-126 having melting temperature 50-52°C);
- after 28 g of VDF consumed, 67 g of HCFC 123 are fed as chain transfer agent;
- The reaction is stopped after 2800 g of monomer have been reacted in a polymerization time of 520 min. The results are reported in Tables 1-3.

[0045] From Table 1 it is noticed how the productivity is notably lower than that of Example 1.

[0046] From Table 2 it is noticed how the residual content of surfactant on the powder is higher than the values of Example 1. Besides, it is noticed that in this case wax residues are present.

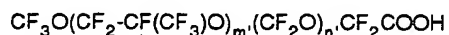
[0047] In Table 3 it is shown as the polymer of Example 2, the MFI and  $T_{2f}$ , being equal, results to have a more marked discoloration from the point of view of the plates molded from pellets and post treated in temperature.

#### EXAMPLE 3 (comparative)

##### Preparation of the microemulsion (microemulsion B)

[0048] In a glass reactor equipped with stirrer, under mild stirring, are added:

1°) 50 g of acid having number average molecular weight 570 and the formula:

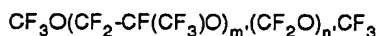


containing 28% by weight of fractions with molecular weight higher than 700 and 25% by weight of fractions having a molecular weight comprised between 600 and 700;

2°) 22.86 g of 10% by weight  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution;

3°) 60.47 g of demineralized water;

4°) 30 g of Galden<sup>(R)</sup> having the formula:



wherein  $m/n = 20$ , having number average molecular weight = 760.

[0049] The obtained system results perfectly clear between 19 and 68°C.

#### VDF Polymerization

[0050] In a 21 l horizontal reactor, equipped with stirrer working at 50 rpm, 16 l of  $\text{H}_2\text{O}$  and 90 ml of the microemulsion B containing 35.2 g of surfactant, are introduced. The example follows the scheme of Example 1 except that 89 g of HCFC-123 are fed.

[0051] After 4800 g of reacted monomer the reaction is stopped. The total time of polymerization results equal to 432 minutes.

[0052] The results are reported in Tables 1, 2, 3. From these tables it is stressed how the productivity is high but the quality of the polymer in terms of residual contamination by surfactant and colour of the molded sheets is poor.

TABLE 1

	Example 1	Example 2 (comp)	Example 3 (comp)
number particles/l $\text{H}_2\text{O}$	$5.3 \times 10^{16}$	$6.1 \times 10^{15}$	$1.4 \times 10^{17}$
latex concentration (g polymer/l latex)	250	165	250
polymerization time (minutes)	486	520	432

TABLE 2

	Example 1	Example 2 (comp)	Example 3 (comp)
residual surfactant powder (ppm)	70	200	1200
residual wax powder (ppm)	0	1500	0



US005955556A

**United States Patent** [19]

McCarthy et al.

[11] **Patent Number:** 5,955,556[45] **Date of Patent:** Sep. 21, 1999[54] **METHOD OF MANUFACTURING  
FLUOROPOLYMERS**[75] **Inventors:** Thomas F. McCarthy; Yan Chen, both  
of Lake Hiawath; Eric J. Rainal,  
Morristown, all of N.J.[73] **Assignee:** AlliedSignal Inc., Morristown, N.J.[21] **Appl. No.:** 08/741,500[22] **Filed:** Oct. 31, 1996**Related U.S. Application Data**[60] **Provisional application No.** 60/007,282, Nov. 6, 1995.[51] **Int. Cl.<sup>6</sup>** ..... C08F 12/20[52] **U.S. Cl.** ..... 526/249; 526/86[58] **Field of Search** ..... 526/249, 86[56] **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**

2,569,524	10/1951	Hamilton, Jr. .	
2,689,241	9/1954	Dittman et al. .	
2,783,219	2/1957	Passino et al. .	
3,467,636	9/1969	Nersasian .....	526/249
3,767,634	10/1973	Scoggins .....	526/249
4,134,995	1/1979	Fumoto et al. ....	526/249
4,469,854	9/1984	Chandrasekaran .....	526/249
4,530,981	7/1985	Malhotra .....	526/249
5,109,086	4/1992	Watanabe et al. ....	526/249
5,453,477	9/1995	Oxenrider et al. ....	526/230

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

0 006 346	1/1980	European Pat. Off. .
0 170 382	2/1986	European Pat. Off. .
0 239 192	9/1987	European Pat. Off. .
0 271 198	6/1988	European Pat. Off. .
0 215 624	3/1998	European Pat. Off. .
96 24622	8/1996	WIPO .

**OTHER PUBLICATIONS**

B.C. Oxenrider et al. "Initiator System For The Production of PCTFE Polymer Particle, PCTFE Polymer Particle Suspension and Polymer" U.S. Serial No. 08/386,787 filed Feb. 10, 1995.

*Primary Examiner*—Joseph L. Schofer*Assistant Examiner*—N. Sarofim*Attorney, Agent, or Firm*—Colleen D. Szuch[57] **ABSTRACT**

The present invention provides a novel, optionally surfactant-free process for controlling particle number, particle size, and/or particle size distribution. The method of the invention also significantly improves monomer to polymer conversion rates, as well as, increases the level of polymer solids which can be emulsified/dispersed in water without polymer flocculation. Specifically, the improved process provides an aqueous dispersion of up to about 48% polymer solids in water in the absence of surfactant. The resulting fluoropolymers dispersions may be used in resin and coating applications.

**19 Claims, 4 Drawing Sheets**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**